

Humanyagok kapilláraktivitása és asszociációs jellemzői

TOMBÁ CZ ETELKA, SIPOS SÁNDOR és SZÁNTÓ FERENC

József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, Szeged

A huminsavak és fémhumátok fizikai, kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságait széles körben vizsgálták, pontos kémiai szerkezetük azonban ma sem ismert. Eredetüktől függően (talaj, tőzeg, láp, komposzt, barnaszén, szintetikus) eltérő elemi összetétellel és eltérő arányban megjelenő funkciós csoportokkal (karboxil, fenolos hidroxil, karbonil, amino), részecsketömeggel stb. jellemezhetők. A huminsavmolekulák részecske-, illetve moláris tömeg szempontjából a kolloid dimenziók alsó határán mozognak, így oligomereknek tekinthetők, asszociációs hajlamuknál fogva azonban főként asszociációs kolloidokként ítéldhetjük meg őket. FLAIG [4] szerint a huminsavak alkalikus oldatban makromolekulák, amelyek savanyú oldatban aggregálódnak. Feltételezték, hogy ez az aggregáció a micellaképződéshez nagyon hasonló folyamat. PIRET és munkatársai [9] felületfeszültség-mérésekkel c. m. c. értékeket határoztak meg, azonban nem a tiszta tőzeghuminsavat vizsgálták, hanem viszonylag tömény (0,26 mól dm⁻³) nátrium-kloridos oldatát. BUGABAEV és munkatársa [1] kénsavval szulfonált huminsavak felületaktív tulajdonságait vizsgálták és gyenge felületaktivitást tapasztaltak. VISSER [15], valamint TSCHAEPEK és WASOWSKI [14] kimutatták, hogy a huminsavak felületaktívak. CHEN és SCHNITZER [2] felületfeszültség-méréseket végeztek. Megállapították, hogy vizes oldatban a huminsavak és fulvosavak koncentrációjának, illetve a pH-nak a növelésével a felületi feszültség csökken.

A micellaképződés az amfipatikus molekulájú asszociációs kolloidokra elméletileg viszonylag jól magyarázott. A c. m. c. meghatározása bizonyos fizikai-kémiai tulajdonságok koncentrációfüggvényeiből történik [12]. PHILLIPS [8] úgy definiálta a kritikus micellakoncentrációt, mint azon pontot, ahol a $\varphi = f(c)$ függvény $d^3\varphi/dc^3$ harmadik deriváltja nullává válik, a φ egy ideális kolligatív tulajdonság. Ez a definíció azonban a gyakorlatban többnyire nem használható.

A micellaképződést különböző modellekkel közelítik [6, 12]. Gyakorlatilag jól használható a kémiai modell, amely a micellaképződést reverzibilis egyensúlyi folyamatként kezeli, melyre értelmezhető a tömeghatástörvény [6]. Ionos asszociációs kolloidok esetén az L⁻ monomer, az X⁻ ellenion és M micella közötti egyensúlyi folyamat:



A folyamat egyensúlyi állandójából kiszámítható az egy monomerre eső szabad-entalpia változás (ΔG), egységnyi aktivitási koefficienseket feltételezve:

$$\frac{\Delta G}{2,303 kT} = \frac{\log (M)}{n} + \log (L^-) + \frac{m}{n} \log (X^+) \quad (1)$$

A ΔG számolása a tömeghatás törvénye alapján leegyszerűsített közelítés; különösen a fenti, ionos asszociációs kolloidokra vonatkozó formula. A ΔG kísérleti adatokból történő számolásánál további elhanyagolásokat vezetnek be. Ha a kritikus micellakonzentrációnál végezzük a számolást, elhanyagolhatjuk a $\log (M)/n$ tagot, a c. m. c.-nak megfelelő koncentrációnál ugyanis igen kis mennyiségben vannak jelen micellák, (M) kicsi, ugyanakkor az egy micella képzésében résztvevő monomerek száma — n — többnyire nagy szám; az (L^-) monomerkonzentrációt pedig egyenlőnek tekinthetjük a c. m. c. értékével. Bizonytalan mennyiség az m/n hányados. CORRIN [3] javaslata alapján ez az érték a következő módon becsülhető:

Az ionos karakterű asszociációs kolloidok c. m. c.-jának logaritmusá általában lineárisan változik az ellenionok teljes koncentrációjának logaritmusával, kivéve a magasabb sókoncentrációkat [6], ahol kisózás léphet fel. Ha feltételezzük, hogy az ellenionok koncentrációváltozása közben a ΔG gyakorlatilag nem változik, és a $\log (M)/n$ tag elhanyagolható, az (1) egyenlet a következő alakban írható:

$$\log (L^-) = -\frac{m}{n} \log (X^+) + \text{konst.} \quad (2)$$

Tehát a $\log c_M$ -log ellenion-konzentráció ábrázolás egyenesének iránytangense adja az m/n értéket.

A kritikus micellakonzentráció hőmérsékletfüggése alapján becsülhető [12] a micellaképződés entalpiaváltozása — ΔH_m —, azaz a micellaképződés hője, és pedig ionos asszociációs kolloidokra a következő kifejezés alapján:

$$\Delta H_m = -RT^2 \left(\frac{d \ln c_M}{dT} \right)_p - RT^2 \left(\frac{dm/n \ln(X^+)}{dT} \right)_p \quad (3)$$

Ha az ellenionok koncentrációjának hőmérsékletfüggésétől eltekintünk, a

$$\Delta H_m \approx -RT^2 \left(\frac{d \ln c_M}{dT} \right)_p \quad (4)$$

közelítő formulát alkalmazhatjuk.

A ΔH_m általában $8,4 \dots 12,6 \cdot 10^3$ J/mol ($2 \dots 3$ kcal/mol) nagyságú, így közvetlen kalorimetriás mérés esetén sem várható nagyobb pontosság, mint a fenti becslésnél. A ΔH_m általában csökken a hőmérséklet növelésével, néhány esetben azonban — különösen az ionos asszociációs kolloidoknál — minimumfüggés tapasztalható [12].

A c. m. c. szoros, de kvantitativ még nem tisztázott összefüggésben van az asszociációs kolloidok molekulaszervezetével [12]. Lényeges szerepet játszik a szénlánc hosszúsága, a poláris csoportok száma, minősége és helyzete, benzol-

gyűrű és telítetlen kötés jelenléte stb. Régóta ismert tény, hogy ionos asszociációs kolloidok c. m. c. értékét lényegesen befolyásolja az ellenionok minősége is. A hidrofíli csoportokkal elektrosztatikus kölcsönhatásba lépve csökkentik azok tasztítását, így minél kevésbé hidratáltak, annál nagyobb hatást fejthetnek ki. A liotróp sorok szabályának megfelelően pl. az alkálifém-ionok a Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ sorban növekvő micellaméretet, csökkenő c. m. c.-t idéznek elő ugyanazon felületaktív anion esetén.

A huminsavaknál és humátoknál feltehetően mind az apoláris, mind a poláris csoportok révén vannak asszociációs lehetőségek (ionos kötések, H-hidak, hidrofób kölcsönhatások stb.), ezért az asszociációs viszonyok várhatóan lényegesen bonyolultabbak, mint pl. anionos tenzidek esetén. Ennek ellenére fontosnak tartottuk a kérdésnek a „klasszikus” asszociációs kolloidok oldaláról való közelítését, mert véleményünk szerint ilyen jellegű rendszeres mérésektől remélhető — természetesen hosszas további munkával — a huminsavak és humátok molekulái közötti kölcsönhatások, asszociációs és szubmikroszkópos szerkezeti kérdések tisztázása, amelyek a gyakorlati (mezőgazdasági és ipari) alkalmazási területeken is fontos szerepet játszanak.

Vizsgálati anyagok és módszerek

Modellanyagként négy különböző eredetű huminsavat használtunk:

- Tőzeghuminsav, amelyet egy Keszthelyről származó tőzegmintából állítottunk elő nátrium-hidroxidos extrakcióval [13];
- Barnaszénhuminsav, amelyet steinbergi (NSZK) miocén korú barnaszénből extraháltunk nátrium-hidroxiddal [10];
- Komposzthuminsav, amelyet érett komposztból (Klärschlamm, NSZK) lúgos feltárással állítottak elő ROCHUS és SIPOS [10];
- Szintetikus huminsav, amelyet hidrokinonból szintetizáltak ROCHUS és munkatársai.

Az alkálifém-humát-oldatokat úgy állítottuk elő, hogy a konduktometriás titrálással meghatározott [11] savekvivalensnek megfelelő mennyiségű litium-, nátrium- és kálium-hidroxidban oldottuk a szilárd huminsavakat. A huminsavak vizes oldatát indirekt módon — a Na-humát-oldat erősen savas kationcserélő műgyantán történő Na-ion-mentesítésével — állítottuk elő. A komposzthuminsav az ioncsere közben kivált.

Az oldatok felületi feszültségét du Noüy-féle tenziométerrel mértük, igen jól ($\pm 0,2$ mN/m) reprodukálható értékeket kaptunk.

A módszert sorozatméréseknél az adott célra kielégítő pontosságúnak találtuk. A méréseket mindig azonos körülmények között, az oldatok elkészítésétől és a mérőedénybe helyezésétől számított azonos időtartam eltelte után végeztük el. Az előkísérletek során időfüggést tapasztaltunk, a mért felületi feszültség-értékek monoton változást mutattak. Kb. 30 perc állás után a mérések reprodukálhatóvá váltak.

A fajlagos vezetőképesség vizsgálatánál — amit RADELKISZ gyártmányú OP-102 típusú konduktométerrel végeztünk — jellegzetes változás csak a huminsavak esetén volt mérhető.

A huminsavak és humátok bonyolult disszociációs viszonyai miatt nem alkalmazhattuk a Raoult-törvény alapján történő — egyébként igen pontos — c. m. c. meghatározási módszereket.

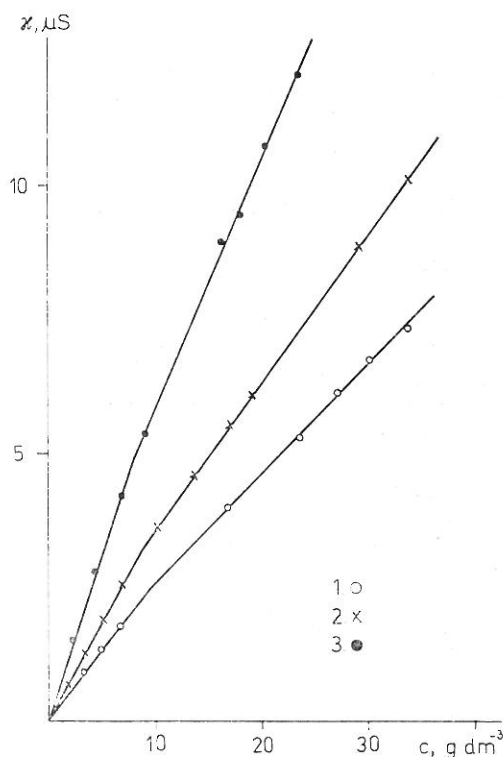
Vizsgálati eredmények és értékelésük

Modellanyagainkat a jelen munkánkban tárgyalt felületaktív hatás és kritikus micellakonzentráció meghatározás előtt különböző szempontok szerint már vizsgáltuk. Gélkromatográfiás vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy igen széles moláris tömegtartományt felölelő heterodiszperz rendszerek. Szám-átlag moláris tömeget (\bar{M}_n) határoztunk meg gőznyomás ozmometriás adatok alapján. A meghatározás HANSEN és munkatársa [5] által kidolgozott pH-korrektúrási módszerrel történt. Komposzthuminsav esetén a fenti módszert módosítottuk. Mivel a savformát nem sikerült előállítani, a huminsav helyett a Na-humát gőznyomás ozmometriás adatait határoztuk meg és a Na-ionszelektív elektród segítségével meghatározott Na^+ -koncentrációval korrigáltuk a mért adatokat. A huminsavak egyes jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze. Tekintettel a minták heterodiszperzitására, a dolgozatban tömegkoncentrációval (g dm^{-3}) számolunk. Anyagmennyiség-koncentráció (mol dm^{-3}) értékeket csak a termodinamikai adatok számolásánál alkalmazunk, szem előtt tartva a számolt adatok átlagos és közelítő voltát.

Az 1. ábrán a fajlagos vezetőképesség koncentrációfüggését ábrázoltuk, a tőzeg-, a barnaszén- és a szintetikus huminsavak esetén. Nem mérhettük a komposzthuminsav vezetőképességét, mivel e huminsav vizes oldatát — mint említettük — nem sikerült előállítani. A jól disszociáló alkálifém-humátoknál pedig a viszonylag nagy mozgékonyaságú alkálifém-ionok jelenléte elfedte a micellaképződési effektust.

Az ábrán látható, hogy a fajlagos vezetőképesség barnaszén-, szintetikus, tőzeghuminsav sorrendben növekszik. Ez feltehetően összefüggésben van a minták ugyanilyen sorrendben csökkenő moláristömeg-értékeivel (lásd 1. táblázatot). A töréspontok alapján meghatározott c. m. c. értékek a 2. táblázatban láthatók, jó egyezésben a felületfeszültségmérés alapján meghatározott értékekkel.

A 2–5. ábrákon láthatók a vizsgált huminsavakra és alkálifém-humát-oldataikra vonatkozó felületi feszültség—log koncentráció függvények. Az ábrákon jól látható, hogy viszonylag nagymértékű a felületi feszültség csökkentő hatás. Minden esetben a savformának van a legkisebb felületaktív hatása. A Li-, Na-, K-humátok felületaktivitási sorrendje nem egyértelmű: a tőzeghuminsav



1. ábra

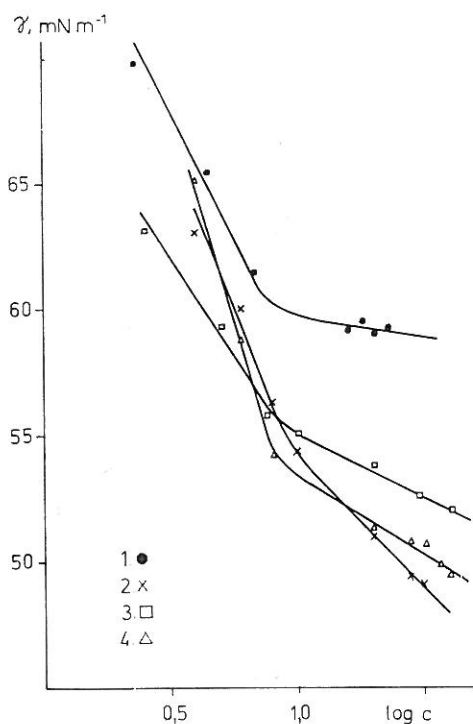
A huminsavminták fajlagos vezetőképességének koncentrációfüggése. 1. barnaszén 2. szintetikus; 3. tőzeg

1. táblázat

A vizsgált huminsavak minőségi jellemzői

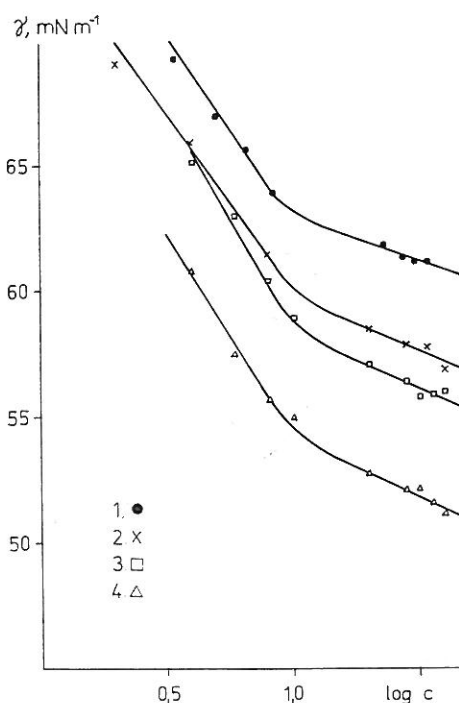
(1) Huminsavtípusok	(2) Elemi analízis A komponensek %-os mennyisége					(3) Teljes aciditás, mmól/g	\overline{M}_n , g/mól	(4) Moláris ioncsere- kapacitás
	O	H	N	O	a) Hamu			
A) Tőzeg	54,4	5,1	2,0	37,6	0,9	6,20	650	4,0
B) Barnaszén	56,1	4,2	3,5	30,6	5,6	6,70	1200	8,0
C) Komposzt	47,5	4,4	2,1	36,0	10,0	5,10	2200	11,2
D) Szintetikus	53,3	4,6	—	42,0	0,1	5,27	1050	5,5

humátjainál Na, K, Li sorrendben növekszik a felületaktív hatás; a szintetikus huminsav humátjaira vonatkozó görbék csaknem együtt futnak; viszont a barnaszén- és komposzthuminsav humátjainál Li, Na, K sorrendben növekszik a felületaktív hatás. A fenti ábrák alapján — a szokott módon [12] a c. m. c. előtti és utáni görbeágak egyenes extrapolációjával — meghatározott c. m. c. értékeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Ezeknek összehasonlítása — noha az asszociációs és disszociációs viszonyok a kérdést igen bonyolulttá teszik



2. ábra

A felületi feszültség — log koncentráció-függvények a tőzeghuminsav (1) és Li (2), Na (3), K (4) humátjai esetén



3. ábra

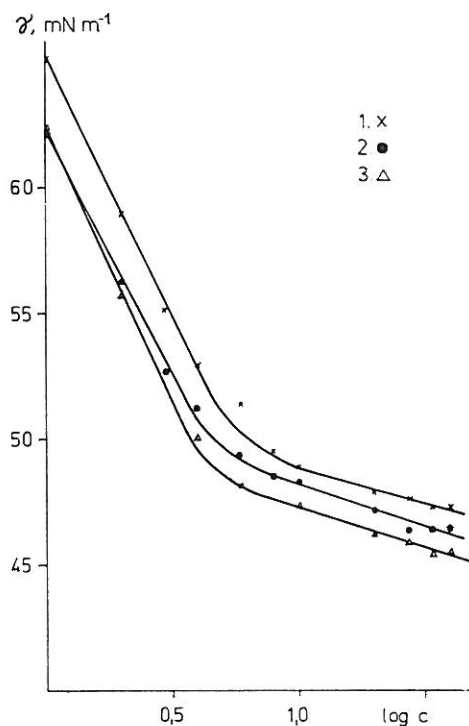
A felületi feszültség — log koncentráció-függvények: barnaszénhuminsav (1), Li-humát (2), Na-humát (3), K-humát (4)

2. táblázat

Huminsavak és alkálifém-humátok kritikus micellakonzentrációi 25 °C-on

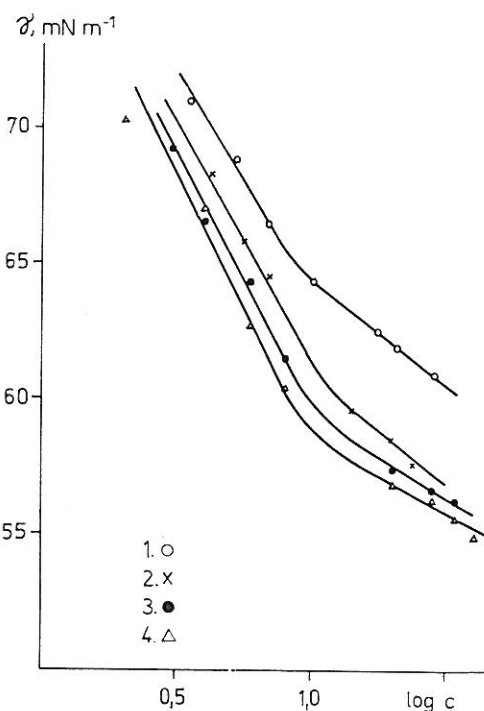
(1) Mérések	(2) Minta	(3) Kritikus micellakonzentráció, g dm ⁻³			
		(4) Tőzeg	(5) Barnaszén	(6) Komposzt	(7) Szintetikus
A) Fajlagos vezető- képesség	a) Huminsav	7,7	9,5	—	8,8
B) Felületi feszültség	a) Huminsav	7,5	9,2	—	8,7
	b) Li-humát	9,8	10,4	5,6	10,7
	c) Na-humát	8,5	10,2	4,7	10,0
	d) K-humát	8,0	10,0	4,3	9,4

— több érdekes következtetésre ad lehetőséget. Mindenekelőtt feltűnő a huminsavak — tehát a H-forma — jóval nagyobb asszociációképessége a sókéhoz képest. Ez egyértelműen magyarázható, mert az elektrolites disszociáció és az asszociáció egyirányban hat: a savi forma nagyságrendileg kisebb mértékben disszociált, mint az alkálisó, tehát az elektromos töltések legkevésbé zavarják



4. ábra

A felületi feszültség — log koncentráció-függvények a komposzthuminsav Li (1), Na (2), K (3) humátjai esetén

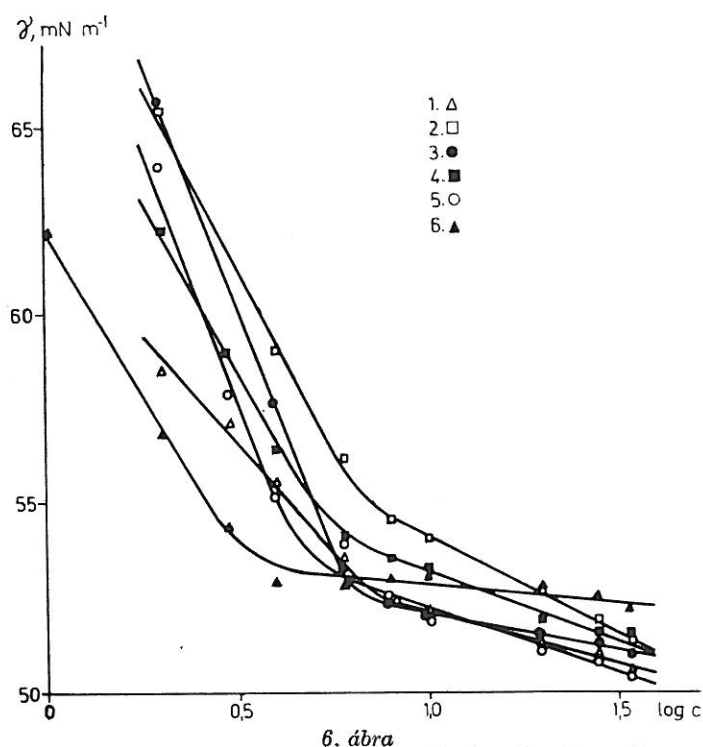


5. ábra

A felületi feszültség — log koncentráció-függvények: szintetikus huminsav (1), Li-humát (2), Na-humát (3), K-humát (4)

a molekulák összekapcsolódását, ugyanakkor H-hidak kialakulására van lehetőség. Valószínűleg az erősen asszociált állapot az oka a csekélyebb felületaktív hatásnak is. Ugyanilyen egyértelmű adott származású, tehát összetételű és szerkezetű huminanyag esetén az alkálisók asszociációképességének sorrendje: $\text{Li}-\text{H} < \text{Na}-\text{H} < \text{K}-\text{H}$ ($\text{H} = \text{humát}$), hasonlóan más asszociációs kolloidokhoz [12]. Ez megfelel a „liotróp sorok” szabályának, tehát az ionsugarak hatásának; az elektrolitos disszociációképesség a fenti sorban csökken, a molekulák asszociációs lehetősége növekszik.

Legbonyolultabb természetesen a különböző származású huminanyagok összehasonlítása. Feltűnő a komposzthumuszanyagok rendkívül nagy asszociációs, sőt, aggregációs hajlama, a savi forma eleve aggregálódik, az alkáliformák c. m. c.-ja pedig igen kis érték. A nagy átlag moláris tömeg és a rendkívül nagy hamutartalom valószínűsíti az anorganikus rész aggregatív hatását. Ez a nagy aggregációs hajlam feltehetően az anyag eredetével is kapcsolatos, ugyanis a nyers iszap, amelyből a komposzthuminsavat előállították, különböző, mikrobiológiailag igen intenzíven átalakult, humifikált anyagokból áll. Érdekes, hogy a kis átlag moláris tömeg ellenére hajlamos az asszociációra a tőzeghumát; ennek oka talán az, hogy egy molekulára viszonylag kevés karboxilcsoport jut (kis fajlagos csereérték, nagy kolloidekvivalens). Talán ezzel magyarázható a sók normálistól eltérő felületaktivitási sorrendje is; a litiumion dezaggregáló hatása itt kedvező.



A barnaszénhuminsav K-humátjának felületfeszültség-változása a koncentráció logaritmusának függvényében különböző elektrolitkoncentrációknál: 1. 0,013; 2. 0,034; 3. 0,067; 4. 0,134; 5. 0,201; 6. 0,268 mól dm^{-3} KCl

Az asszociációs kolloid-jelleg további vizsgálatához két viszonylag nagy felületaktív hatású, jól mérhető mintát választottunk — és pedig a barnaszén- és a komposzthuminsav kálium-humátját. Vizsgáltuk a c. m. c. értékének elektrolit hatására bekövetkező változását. Ez a változás ugyanis az eddig vizsgált ionos asszociációs kolloidoknál, mint láttuk [6, 12], igen szignifikáns. Humátokra vonatkozóan ilyen vizsgálatokat nem ismerünk.

A 6. és 7. ábrán láthatók a különböző káliumklorid-koncentrációknál kapott felületi feszültség—log koncentráció függvények. A barnaszénhuminsav kálium-humátjának felületaktív hatását a kálium-klorid hozzáadása praktikusán nem befolyásolja. A komposzthuminsav kálium-humátjánál viszont a felületaktív hatás a hozzáadott kismennyiségű kálium-klorid koncentrációjának növelésével növekszik, de a nagyobb sókoncentrációknál már együtt futnak a görbék. Az extrapolációval kapott c. m. c. értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. A (2) egyenlet alapján várható lineáris összefüggés — a c. m. c. logaritmususa az ellenion-koncentráció logaritmusának függvényében — a 8. és 9. ábrán látható. A legnagyobb sókoncentrációk esetén mindkét modellanyagnál megfigyelhetjük a kisózás jelenségét, hasonlóan a Na-decil-szulfáthoz [7], ahol 0,3 mól dm⁻³ koncentrációnál tapasztalták a kisózást. A (2) egyenlet alapján a 8. ábra egyenesének meredekségéből számolható m/n hányados, 0,1. MUKERJEE

[6] nátrium-klorid hatását vizsgálta nátrium-lauril-szulfátra és az ugyanilyen módon meghatározott m/n hányadosra 0,69 érték adódott. Az (1) egyenletből az elhanyagolások és a behelyettesítések után a barnaszénhuminsav kálium-humátjára vonatkozó egyenlet:

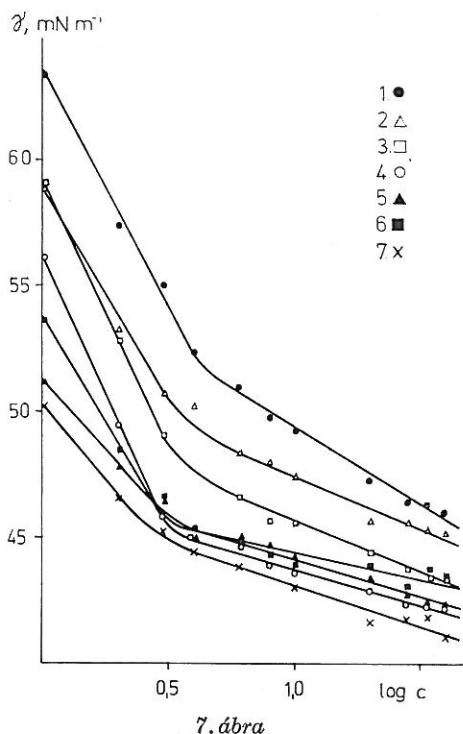
$$\frac{\Delta G}{kT} = 2,303 (\log c_M + 0,1 \log c_{K+}) \quad (5)$$

A 9. ábra egyenesének meredekségéből számolt m/n = 0,06 érték behelyettesítésével a komposzthuminsav kálium-humátjára adódó egyenlet:

$$\frac{\Delta G}{kT} = 2,303 (\log c_M + 0,06 \log c_{K+}) \quad (6)$$

Az (5) és (6) egyenlet alapján számolt $\Delta G/kT$ értékek a 3. táblázatban találhatóak. A kisózási határig ezek az értékek igen jó egyezést mutatnak mindkét modellanyagra.

Ugyancsak a barnaszén- és a komposzthuminsav kálium-humátját választottuk modellanyagul a kritikus micellakoncentráció hőmérsék-



7. ábra

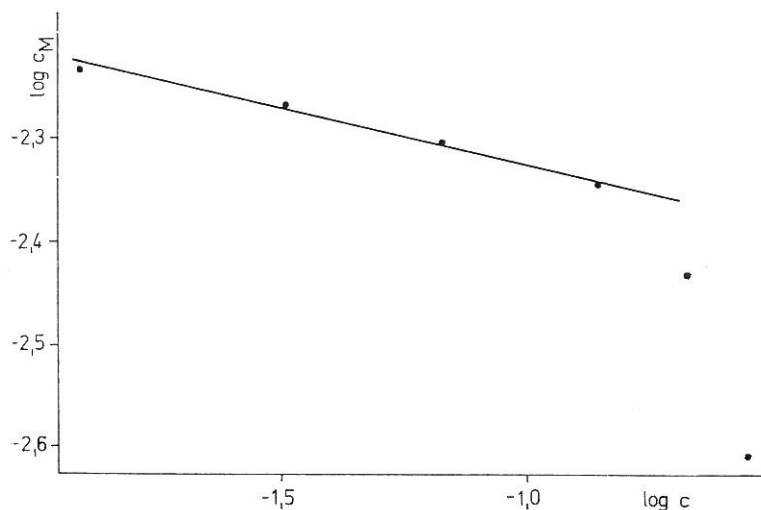
A komposzthuminsav K-humátjának felületifeszültség-változása a koncentráció logaritmusának függvényében különböző elektrolitkoncentrációknál: 1. 0,001; 2. 0,007; 3. 0,034; 4. 0,067; 5. 0,134; 6. 0,201; 7. 0,335 mól dm⁻³ KCl

3. táblázat

A barnaszénhuminsav és a komposzthuminsav kálium-humátjának c_M és $\Delta G/kT$ -értékei különböző káliumklorid-koncentrációknál 25 °C-on

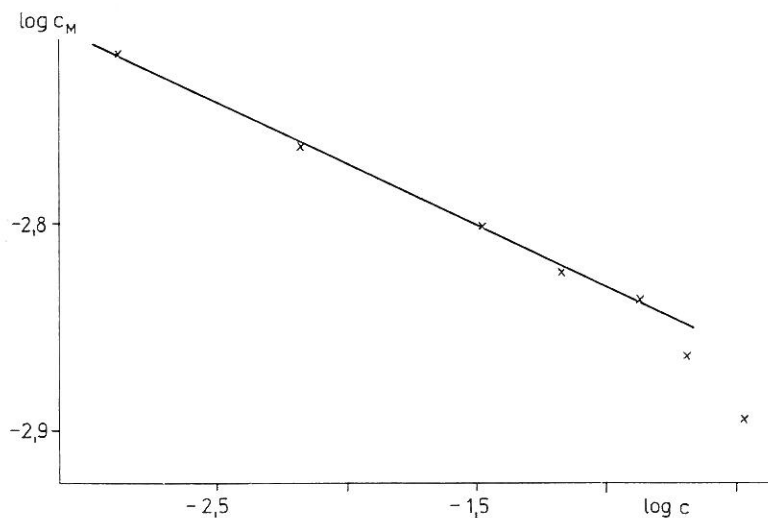
(1) Barnaszénhuminsav				(2) Komposzthuminsav			
KCl mól dm ⁻³	c_M g dm ⁻³	$c_M \cdot 10^3$ mól dm ⁻³	ΔG kT	KCl mól dm ⁻³	c_M g dm ⁻³	$c_M \cdot 10^3$ mól dm ⁻³	ΔG kT
0,013	7,0	5,83	-5,56	0,001	4,2	1,91	-6,66
0,034	6,5	5,42	-5,55	0,007	3,8	1,73	-6,66
0,067	6,0	5,00	-5,56	0,034	3,4	1,55	-6,68
0,134	5,5	4,58	-5,58	0,067	3,3	1,50	-6,67
				0,134	3,2	1,46	-6,65
0,201	4,5	3,75	-5,74	0,201	3,0	1,36	-6,70
0,268	3,0	2,50	-6,11	0,335	2,8	1,27	-6,73

letfüggésének meghatározásához. A hőmérsékletet $\pm 0,5$ °C pontossággal termosztát segítségével állítottuk be 30–80 °C tartományban. A felületi feszültség–log koncentráció függvények a 10. és 11. ábrán láthatók; a c. m. c. értékeket az 4. táblázatban foglaltuk össze. A barnaszénhuminsav kálium-humátja esetén kapott eredményekből kitűnik, hogy a hőmérséklet növekedésével a c. m. c. értékek minimumfüggvény szerint változnak. Ezt mutatja a 12. ábra. Az ilyen minimumfüggvény több ionos asszociációs kolloid jellegzetessége [12]. A komposzthuminsav kálium-humátjának c. m. c. értékei a hőmérséklet növekedésével kismértékben csökkennek. Ez látható a 13. ábra enyhe lejtésű függvényén. Az ilyen jellegű hőmérsékletfüggés általános az asszociációs kolloidok körében [12].



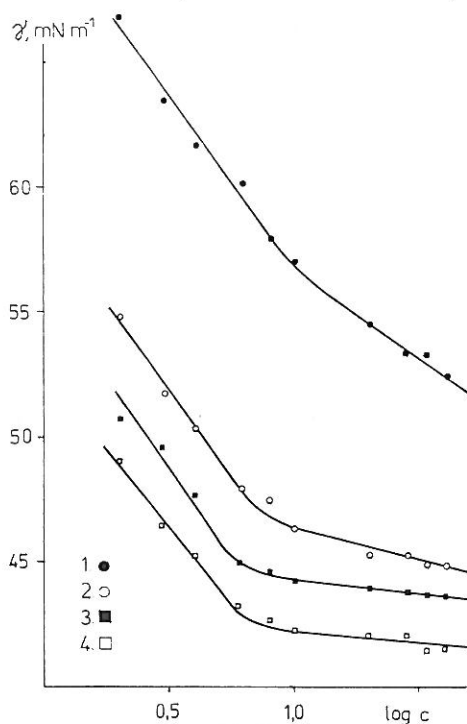
8. ábra

A barnaszénhuminsav K-humátjára vonatkozó $\log c_M$ — $\log c_K$ ábrázolás



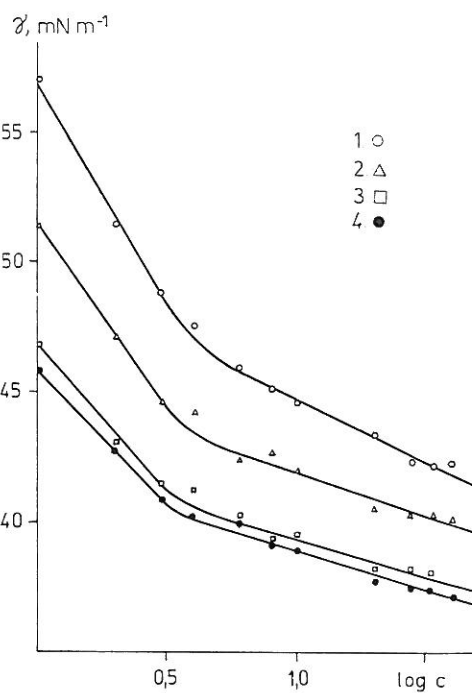
9. ábra

A komposzthuminsav K-humátjára vonatkozó $\log c_M - \log c_K +$ ábrázolás



10. ábra

A felületi feszültség változása a koncentráció logaritmusának függvényében a barnaszénhuminsav K-humátja esetén különböző hőmérsékleten: 1. 30 °C; 2. 45 °C; 3. 65 °C és 4. 80 °C



11. ábra

A felületi feszültség változása a koncentráció logaritmusának függvényében a komposzthuminsav K-humátja esetén különböző hőmérsékleten: 1. 30 °C; 2. 45 °C; 3. 65 °C és 4. 80 °C

4. táblázat

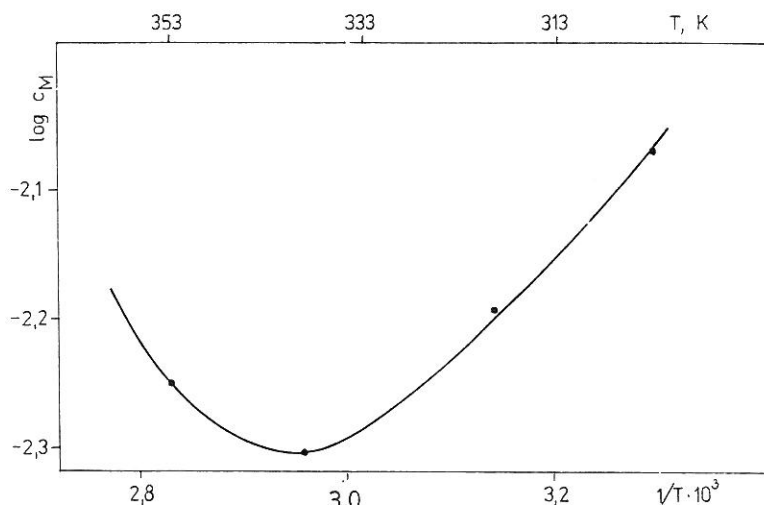
A barnaszén- és a komposzthuminsav kálium-humátjainak c_M -értékei különböző hőmérsékleten és a hőmérsékletfüggés alapján számolt ΔH_m -értékek

T K	(1) Barnaszén			(2) Komposzt		
	c_M g dm ⁻³	$c_M \cdot 10^3$ mól dm ⁻³	$\Delta H_m \cdot 10^{-3}$ J/mól	c_M g dm ⁻³	$c_M \cdot 10^3$ mól dm ⁻³	$\Delta H_m \cdot 10^{-3}$ J/mól
303	10,1	8,42	15,45	4,1	1,86	4,77
318	7,6	6,33	13,40	3,8	1,73	3,98
338	6,0	5,00	0	3,5	1,59	2,89
353	6,7	5,58	-13,11	3,4	1,55	1,26

A $\left(\frac{d \log c_M}{d 1/T}\right)_p$ differenciálhányadosokat grafikus úton meghatározva a (4) egyenlet átalakításából adódó

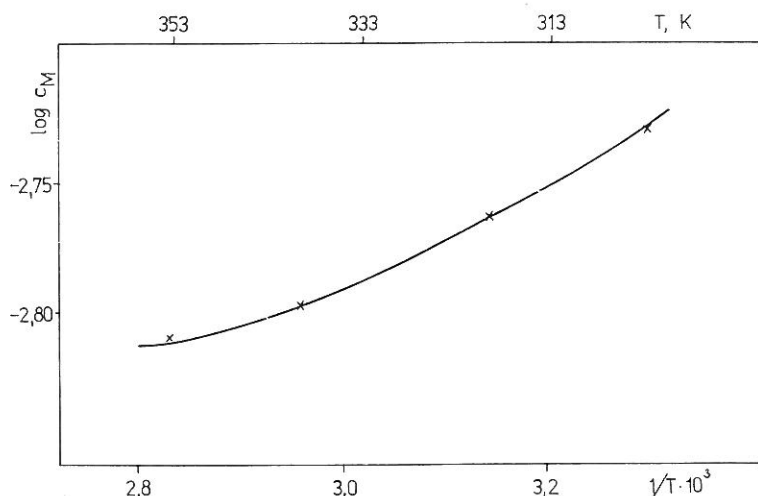
$$\Delta H_m \approx 19,1588 \left(\frac{d \log c_M}{d 1/T}\right)_p \quad (7)$$

közelítő formulával számoltuk a micellaképződési hőket a különböző hőmérsékleteknél. A kapott ΔH_m értékek a 4. táblázatban találhatók. Az értékek nagyságrendileg megfelelnek a micellaképződési hőik irodalomban található $8,4 \dots 12,6 \cdot 10^3$ J/mól ($2 \dots 3$ kcal/mól) értékeinek. Nem zárják ki azonban huminsavak micellaképzésében jogosan feltételezhető hidrogénkötések ($8,4 \dots 33,5 \cdot 10^3$ J/mól, $2 \dots 8$ kcal/mól) létrejöttének lehetőségét. A barnaszénhumát előjelet váltó micellaképződési hője talán arra mutat, hogy — az anyag származásából adódóan — itt jelentős szerepet játszhatnak az asszociá-



12. ábra

A barnaszénhuminsav K-humátjára vonatkozó $\log c_M - 1/T$ ábrázolás



13. ábra

A komposzthuminsav K-humátjára vonatkozó $\log c_M - 1/T$ ábrázolás

cióban a hidrofób kötések is. A kétféle humát viselkedésében és micellaképződési hőjében mindenesetre igen jellemző különbséget találunk, ennek magyarázatához azonban még további vizsgálatokra van szükség.

Összefoglalás

Munkánk során különféle eredetű — tőzeg, barnaszén, komposzt és hidrokinon alapú szintetikus-huminsavak és alkálifém-humát különböző koncentrációjú oldatainak felületi feszültségét mértük du Noüy-féle tenziométerrel. A felületi feszültség—log koncentráció függvények alapján meghatároztuk az asszociációs kolloidokra jellemző kritikus micellakonzentráció (c. m. c.) értékeket. Huminsavak esetén a fajlagos vezetőképesség koncentrációfüggése alapján is meghatároztunk a fentiekkel jól egyező c. m. c. értékeket.

A barnaszén- és a komposzthuminsav káliumsóin mint modellanyagokon vizsgáltuk a kritikus micellakonzentráció változását elektrolit hatására. Lineáris összefüggést kaptunk a $\log c_M - \log c_{K+}$ ábrázolás esetén a vizsgált anyagtól függő kálium-klorid koncentrációig, majd $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ töménység felett mindkét mintánál észleltük a „kisózás” jelenségét.

Az utóbbi két modellanyagon vizsgáltuk a c. m. c. értékének hőmérsékletfüggését is. A $\log c_M - 1/T$ függvény alakja a vizsgált anyagtól függött. Közelítő összefüggés alapján számoltuk a micellaképződési hőt is.

Ezúton is szeretnénk köszönetet mondani W. ROCHUSnak, a göttingeni egyetem professzorának, néhány huminsavminta előállításáért és a kiértékelésben nyújtott hasznos tanácsaiért.

Irodalom

- [1] BUGABAEV, A. B. & ZHOROBEKOVA, SH.: Surface-active properties of humic acids. Ref. Zh., Khim. 2 B. 1709. 1976.
- [2] CHEN, Y. & SCHNITZER, M.: The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. Soil Sci. 125. 7—15. 1978.

- [3] CORRIN, M. L.: The effect of salts and chain length on the critical concentration of colloidal electrolytes. *J. Colloid Sci.* **3**. 333—338. 1948.
- [4] FLAIG, W.: Humic acids. I. The chemical constitution of humic acids. *Z. PflErnähr. Düng.* **51**. 193—212. 1950.
- [5] HANSEN, E. H. & SCHNITZER, M.: Molecular-weight measurements of polycarboxylic acids in water by vapor-pressure osmometry. *Anal. Chim. Acta.* **46**. 247. 1969.
- [6] MUKERJEE, P.: The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids. *Advan. Colloid Interface Sci.* **1**. 241—275. 1967.
- [7] MYSELS, E. K. & MYSELS, K. J.: Conductometric determination of the critical micelle concentration of surfactants in salt solutions. *J. Colloid Sci.* **20**. 315. 1965.
- [8] PHILLIPS, J. N.: Energetics of micelle formation. *Trans. Farad. Soc.* **51**. 561. 1955.
- [9] PIRET, E. L. et al.: Some physicochemical properties of peat humic acids. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Ser. A I*. 69—79. 1960.
- [10] ROCHUS, W. & SIPOS, S.: Niedermoores unterschiedlichen Zersetzungsgrades und ihre Huminstoffkomplexe. *Telma.* **6**. 179. 1976.
- [11] SCHNITZER, M. & KHAN, S. U.: Humic substances in the environment. Dekker, New York. 1972.
- [12] SHINODA, K. et al.: Colloidal surfactants. Acad. Press, New York. 1963.
- [13] SIPOS, S. et al.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. II. Humuszanyagok és fémekkel alkotott rendszereik fizikai tulajdonságai. *Agrokémia és Talajtan.* **23**. 313—334. 1974.
- [14] TSCHAPPEK, M. & WASOWSKI, C.: The surface activity of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **40**. 1343—1345. 1976.
- [15] VISSER, S. A.: A physico-chemical study of the properties of humic acids and their changes during humification. *J. Soil. Sci.* **15**. 202—219. 1964.

Érkezett: 1980. március 13.

Surface Activity and Aggregation Properties of Humic Substances

E. TOMBÁ CZ, S. SIPOS and F. SZÁNTÓ

"József Attila" University, Szeged (Hungary)

Summary

In the present work surface tension of solutions with different concentrations of humic acids — synthesized and natural ones, the latter originating from peat, brown coal and compost — and of their alkali metal salts was measured by du Noüy's tensiometer. The values of critical micelle concentration (c.m.c.) characteristic of the colloidal surfactants were determined on the basis of the surface tension vs. log-concentration curves. In the case of humic acids the c.m.c.-values — corresponding well to the above mentioned ones — were determined also on the basis of specific conductivity depending on the concentration.

We examined the effect of added salts on the critical micelle concentration by using the potassium salts of humic acids of brown coal and compost as model substances.

We found a linear function in the case of $\log c_M$ vs. $\log c_K$ up to a potassium chloride concentration characteristic of the used model substances; at concentrations higher than 0.2 mol KCl · dm⁻³ "salting-out" was observed.

Temperature dependence of critical micelle concentration was also examined by using the above mentioned two model substances. The form of the function $\log c_M$ vs. 1/T depended on the substances used. By an approaching equation the heat of micellization was calculated, too.

Table 1. Characteristics of humic acids used in the experiment. (1) Type of humic acids: A) Peat; B) Brown coal; C) Compost; D) Synthesized. (2) Results of the analysis of elements (in %): a) Ash. (3) Total acidity. (4) Molar ionexchange capacity.

Table 2. c.m.c.-values of the humic acids and the alkali metal humates at 25 °C. (1) Measurements. A) Specific conductivity; B) Surface tension. (2) Samples. (a) Humic acid; b) Li-humate; c) Na-humate; d) K-humate. (3) c.m.c.-values. (4) Peat. (5) Brown coal. (6) Compost. (7) Synthetic humic acid.

Table 3. c_M and $\Delta G/kT$ -values of K-humate of the brown coal (1) and compost (2) at different KCl concentrations at 25 °C.

Table 4. c_M -values of the K-humates of the brown coal and compost at different temperatures, as well as the ΔH_m -values calculated on the basis of temperature dependence. (1) Brown coal. (2) Compost.

Fig. 1. Concentration dependence of specific conductivity of the humic acid samples (1. brown coal; 2. synthetic; 3. peat).

Fig. 2. Surface tension as a function of the concentration of the peat humic acid (1), as well as of its Li- (2), Na- (3) and K-humates (4).

Fig. 3. Surface tension as a function of the concentration of the brown coal humic acid (1), as well as of its Li- (2), Na- (3) and K-humates (4).

Fig. 4. Surface tension as a function of the concentration of the Li- (1), Na- (2) and K-humates (3) of the compost humic acid.

Fig. 5. Surface tension as a function of the concentration of the synthetic humic acid (1), as well as of its Li- (2), Na- (3) and K-humates (4).

Fig. 6. Change in the surface tension of the K-humate of brown coal as a function of different electrolyte concentrations: 1. 0.013; 2. 0.034; 3. 0.067; 4. 0.134; 5. 0.201; 6. 0.268 gramme-molecule KCl/dm³.

Fig. 7. Change in the surface tension of the K-humate of compost as a function of different electrolyte concentrations: 1. 0.001; 2. 0.007; 3. 0.034; 4. 0.067; 5. 0.134; 6. 0.201; 7. 0.335 gramme-molecule KCl/dm³.

Fig. 8. $\log c_M$ vs. $\log c_{K^+}$ curves of the K-humate of brown coal.

Fig. 9. $\log c_M$ vs. $\log c_{K^+}$ curves of the K-humate of compost.

Fig. 10. Change in the surface tension as a function of the concentration in the case of brown coal K-humate at different temperatures: 1. 30 °C; 2. 45 °C; 3. 65 °C; 4. 80 °C.

Fig. 11. Change in the surface tension as a function of the concentration in the case of compost K-humate at different temperatures: 1. 30 °C; 2. 45 °C; 3. 65 °C; 4. 80 °C.

Fig. 12. $\log c_M$ vs. $1/T$ curve in the case of the K-humate of brown coal.

Fig. 13. $\log c_M$ vs. $1/T$ curve in the case of the compost K-humate.

Kapillaraktivität und Assoziations-Charakteristik von Huminstoffen

E. TOMBÁČZ, S. SIPOS und F. SZÁNTÓ

»József Attila« Universität, Szeged (Ungarn)

Zusammenfassung

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Oberflächenspannung von Huminsäure- und Alkalihumate-Lösungen verschiedener Herkunft (synthetisierte, sowie aus Torf, Braunkohle und Kompost gewonnene Huminstoffe in verschiedenen Konzentrationen) mit Hilfe eines du Noüy'schen Tensiometers gemessen. Es wurden die Werte der kritischen mizellaren Konzentration (c.m.c.) — die für die Assoziationskolloide charakteristisch sind — aufgrund der Oberflächenspannung-Konzentrationskurve bestimmt. Im Falle der Huminsäuren wurden die c.m.c.-Werte auch aufgrund der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit berechnet. Die letzteren Werte zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den vorhergehenden.

Die Veränderung der kritischen mizellaren Konzentration unter dem Einfluss von Elektrolyten wurde im Falle der Kaliumsalze der Braunkohle- und Komposthuminsäure — als Modellsubstanzen — untersucht. In logarithmischer Darstellung fanden wir zwischen den Werten c.m.c. und c_{K^+} bis zu der für die Modellsubstanzen charakteristischen KCl-Konzentration einen linearen Zusammenhang, über einem KCl-Konzentrationswert von 0,2 Mol.dm⁻³ trat aber bei beiden Substanzen eine Aussalzung auf.

Bei den letzteren zwei Modells substanzen wurde die Temperaturabhängigkeit der c.m.c.-Werte untersucht; der Ablauf der $\log c_M$ — $1/T$ -Kurven wies eine Substanzabhängigkeit auf.

Mit Hilfe einer annähernden Gleichung wurde noch die Bildungswärme der Mizellen berechnet.

Tab. 1. Kennwerte der im Versuch angewendeten Huminsäuren. (1) Typ der Huminsäuren: A) Torf; B) Braunkohle; C) Kompost; D) Synthetisiert. (2) Ergebnisse der Elementaranalyse (in %): a) Asche. (3) Gesamte Azidität. (4) Molare Ionenaustauschkapazität.

Tab. 2. c.m.c.-Werte der Huminsäuren und Alkalihumate bei 25 °C. (1) Messmethode: A) Spezifische Leitfähigkeit; B) Oberflächenspannung. (2) Proben a) Huminsäure; b) Li-Humat; c) Na-Humat; d) K-Humat. (3) c. m. c.-Werte. (4) Torf. (5) Braunkohle. (6) Kompost. (7) Synthetisierte Huminsäure.

Tab. 3. c_M - und $\Delta G/kT$ -Werte des Braunkohlen- und Kompost-K-Humates bei verschiedenen KCl-Konzentrationen und 25 °C. (1) Braunkohlen Huminsäure. (2) Kompost Huminsäure.

Tab. 4. c_M -Werte der Braunkohlen- und Kompost-K-Humate bei verschiedenen Temperaturen, sowie die mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit berechneten ΔH_m -Werte. (1) Braunkohle. (2) Kompost.

Abb. 1. Konzentrationabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der untersuchten Huminsäuren (1: Braunkohle; 2: Synthetisierte; 3: Torf.)

Abb. 2. Funktion zwischen der Oberflächenspannung und der Konzentration (in log) der Torfhuminsäure (1) sowie ihrer Li- (2), Na- (3), und K-Humate (4).

Abb. 3. Funktion zwischen der Oberflächenspannung und der Konzentration (in log) der Braunkohlenhuminsäure (1), sowie ihrer Li- (2), Na- (3) und K-Humate (4).

Abb. 4. Funktion zwischen der Oberflächenspannung und der Konzentration (in log) der Li- (1), Na- (2) und K-Humate (3) der Komposthuminsäure.

Abb. 5. Funktion zwischen der Oberflächenspannung und der Konzentration (in log) der synthetischen Huminsäure (1), sowie ihrer Li- (2), Na- (3), und K-Humate (4).

Abb. 6. Änderungen in der Oberflächenspannung des Braunkohlen-K-Humates in Abhängigkeit verschiedener Elektrolyt-Konzentrationen: 1: 0,013; 2: 0,034; 3: 0,067; 4: 0,134; 5: 0,201; 6: 0,268 Mol KCl/dm³.

Abb. 7. Änderungen in der Oberflächenspannung des Kompost-K-Humates in Abhängigkeit verschiedener Elektrolyt-Konzentrationen: 1: 0,001; 2: 0,007; 3: 0,034; 4: 0,067; 5: 0,134; 6: 0,201; 7: 0,335 Mol KCl/dm³.

Abb. 8. $\log c_M$ — $\log c_{K+}$ -Kurven im Falle des Braunkohlen-K-Humates.

Abb. 9. $\log c_M$ — $\log c_{K+}$ -Kurven im Falle des Kompost-K-Humates.

Abb. 10. Änderungen in der Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration im Falle des Braunkohlen-K-Humates bei verschiedenen Temperaturen: 1: 30 °C; 2: 45 °C; 3: 65 °C; 4: 80 °C.

Abb. 11. Änderungen in der Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration im Falle des Kompost-K-Humates bei verschiedenen Temperaturen: 1: 30 °C; 2: 45 °C; 3: 65 °C; 4: 80 °C.

Abb. 12. $\log c_M$ — $1/T$ -Kurve im Falle des Braunkohlen-K-Humates.

Abb. 13. $\log c_M$ — $1/T$ -Kurve im Falle des Kompost-K-Humates.

Поверхностная активность гуминовых веществ и их ассоциативные характеристики

Э. ТОМБАЦ, Ш. ШИПОШ и Ф. САНТО

Университета им. Йозефа Атилла, Сегед (Венгрия)

Резюме

В работе, приборами дю-Нуи было измерено поверхностное натяжение растворов гуминовых кислот с различными концентрациями и гуматов различного происхождения щелочных металлов: торфяного, бурогоугольного, компостного и синтетического, полученного из гидрохинона. На основе концентрационной зависимости поверхностного натяжения были

определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), характерного для коллоидных поверхностно-активных веществ. В случае гуминовых кислот, на основе зависимости удельной проводимости от концентрации, были установлены значения ККМ, хорошо совпадающие с вышеупомянутыми. На образцах калиевых солей бурого угля и компостных гуминовых кислот исследовали изменение критической концентрации мицеллообразования под влиянием электролита. Изображая зависимость $\log \text{ККМ} - \log c_{\text{K}^+}$ до определенной концентрации хлористого калия, зависящей от образца, получили линейную зависимость, выше концентрации хлористого калия $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, обнаружили «высаливание» для обоих образцов.

На последних двух образцах рассмотрели зависимость значения ККМ от температуры. Форма функции $\log \text{ККМ} - 1/T$ изменялась в зависимости от происхождения образцов. На основе приближенного уравнения рассчитали теплоту мицеллообразования.

Табл. 1. Качественные показатели изученных гуминовых кислот. (1) Тип гуминовой кислоты: А) Торф. В) Бурый уголь. С) Компост. Д) Синтетическая. (2) Элементарный анализ — процентное количество компонентов: а) Зола. (3) Общая кислотность. (4) Молярная емкость ионного обмена.

Табл. 2. Критические концентрации мицеллообразования гуминовых кислот и гуматов щелочных металлов при температуре 25°C . (1) Измеренные количества: А) Удельная проводимость. В) Поверхностное натяжение. (2) Образец: а) гуминовая кислота. б) Li-гумат. в) Na-гумат. г) K-гумат. (3) Критические концентрации мицеллообразования. (4) Торф. (5) Бурый уголь. (6) Компост. (7) Синтетическая.

Табл. 3. c_m гумата калия гуминовой кислоты из бурого угля (1) и компоста (2) и величины $\Delta G/kT$ при различных концентрациях хлорида калия и при температуре 25°C .

Табл. 4. Величины c_m гуматов калия гуминовых кислот из бурого угля и компоста при различных температурах и величины ΔH_m , рассчитанные на основе зависимости от температуры. (1) Бурый уголь. (2) Компост.

Рис. 1. Зависимость удельной проводимости образцов гуминовой кислоты от концентрации (1: торф, 2: синтетическая, 3: бурый уголь).

Рис. 2. Поверхностное натяжение в зависимости от логарифма концентраций для гуминовой кислоты из торфа (1), Li-гумата (2), Na-гумата (3) и K-гумата (4).

Рис. 3. Поверхностное натяжение в зависимости от логарифма концентраций для гуминовой кислоты из бурого угля (1), Li-гумата (2), Na-гумата (3) и K-гумата (4).

Рис. 4. Поверхностное натяжение в зависимости от логарифма концентраций в случае Li-гумата (1), Na-гумата (2), K-гумата (3) гуминовой кислоты из компоста.

Рис. 5. Поверхностное натяжение в зависимости от логарифма концентраций: синтетическая гуминовая кислота (1), Li-гумат (2), Na-гумат (3) и K-гумат (4).

Рис. 6. Изменение поверхностного натяжения K-гумата гуминовой кислоты из бурого угля в зависимости от логарифма концентрации при различных концентрациях электролитов: 1: 0,013; 2: 0,034; 3: 0,067; 4: 0,134; 5: 0,201; 6: 0,268 моль $\cdot \text{дм}^{-3}$ хлористого калия.

Рис. 7. Изменение поверхностного натяжения K-гумата гуминовой кислоты из компоста в зависимости от логарифма концентрации при различных концентрациях электролита: 1: 0,001; 2: 0,007; 3: 0,034; 4: 0,067; 5: 0,134; 6: 0,201; 7: 0,335; моль $\cdot \text{дм}^{-3}$ хлористого калия.

Рис. 8. Изображение $\log c_m - \log c_{\text{K}^+}$, относящееся к K-гумату гуминовой кислоты из бурого угля.

Рис. 9. Изображение $\log c_m - \log c_{\text{K}^+}$, относящееся к K-гумату гуминовой кислоты из компоста.

Рис. 10. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от логарифма концентрации в случае K-гумата гуминовой кислоты из бурого угля, при различных температурах: 1: 30°C ; 2: 45°C ; 3: 65°C ; 4: 80°C .

Рис. 11. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от логарифма концентрации в случае K-гумата гуминовой кислоты из компоста, при различных температурах: 1: 30°C ; 2: 45°C ; 3: 65°C ; 4: 80°C .

Рис. 12. Изображение $\log c_m - 1/T$, относящееся к K-гумату гуминовой кислоты из бурого угля.

Рис. 13. Изображение $\log c_m - 1/T$, относящееся к K-гумату гуминовой кислоты из компоста.